



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 27 217 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 27 217.3
㉑ Anmeldetag: 17. 8. 92
㉒ Offenlegungstag: 25. 2. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 G 81/02

C 08 F 8/00
C 08 F 10/00
C 08 F 255/00
C 08 L 23/26
// (C08F 255/00,
220:00,222:00)C08F
255/02,255/04,
255/06,255/10,10/02,
10/06,4/642,4/68,
4/647,2/38,C08J
5/00,5/18

DE 42 27 217 A 1

③④ Innere Priorität: ③② ③③ ③①

24.08.91 DE 41 28 133.0

㉔ Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:

Rieger, Bernhard, Dr., 7401 Nehren, DE; Marczinke,
Bernd Lothar, Dr., 6720 Speyer, DE; Kerth, Jürgen,
Dr., 6719 Carlsberg, DE; Müller, Hans-Joachim, Dr.,
6718 Grünstadt, DE

⑤④ Langkettenverzweigte Olefinpolymerisate

⑤⑦ Copolymerisate aus einem Polyalk-1-en a) mit einem funktionellen Kettenende pro Makromolekül und einem Polyalk-1-en b), welches mit ungesättigten Monomeren mit einer reaktiven Gruppe gepfropft ist, erhältlich durch Umsetzung des funktionellen Kettenendes des Polyalk-1-ens a) mit der reaktiven Gruppe des in das Polyalk-1-en b) eingebauten Monomeren.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind langkettenverzweigt und zeichnen sich insbesondere durch eine verbesserte Bruchmechanik aus.

DE 42 27 217 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymerisate aus Polyalk-1-enen a) mit einem funktionellen Kettenende pro Makromolekül und Polyalk-1-enen b), mit einer Mehrzahl von funktionellen Gruppen entlang der Polymerhauptkette, erhältlich durch Umsetzung des funktionellen Kettenendes der Polyalk-1-ene a) mit den funktionellen Gruppen des Polyalk-1-ens b).

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Copolymerisate, der Verwendung zur Herstellung von Folien und Formkörpern sowie Folien und Formkörper aus diesen Copolymerisaten.

Für die Polymerisation von Alk-1-enen können neben unlöslichen, meist trägergestützten Katalysatorsystemen auch lösliche Katalysatorsysteme eingesetzt werden. Als unlösliche Katalysatorsysteme werden dabei u. a. Feststoffkomponenten zusammen mit Aluminiumverbindungen verwendet, die neben Titan, Magnesium und Halogen noch eine Elektronendonatorverbindung enthalten. Dabei handelt es sich um sogenannte Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme. Weiterhin können Alk-1-ene auch mit chromhaltigen, ebenfalls unlöslichen Phillips-Katalysatoren polymerisiert werden. Die dabei erhältlichen Polymerisate weisen in der Regel eine breite Molmassenverteilung auf, tragen pro Makromolekül eine Vinyl-Endgruppe und können chemisch unter Erhalt der Kettenstruktur in einer sogenannten "polymeranalogen Reaktion" weiter umgesetzt werden.

Bei den löslichen Katalysatorsystemen handelt es sich um Komplexverbindungen von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems mit organischen Liganden, die in Verbindung mit oligomeren Aluminiumverbindungen eingesetzt werden (EP-A 1 85 918, EP-A 2 83 739 und GB-A 22 07 136). Die bei diesen Katalysatorsystemen verwendeten Komplexverbindungen enthalten als organische Liganden meist Cyclopentadienylgruppen, die mit dem Übergangsmetall η -Bindungen eingehen. Im Gegensatz zu den unlöslichen Katalysatorsystemen sind mit diesen löslichen Katalysatorsystemen Polymerisate erhältlich, die teilweise Vinyliden- oder Vinylendgruppen aufweisen und damit einer polymeranalogen Reaktion unterworfen werden können.

In den EP-A 2 84 708 und 316 155 sowie der US-A 47 94 096 werden lösliche Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Alk-1-enen beschrieben, bei denen als Komplexverbindung Bis(cyclopentadienyl)komplexe von Metallen der IV. Nebengruppe des Periodensystems verwendet werden, wobei die beiden Cyclopentadienylringe durch ein alkylsubstituiertes Silicium- oder Germaniumatom verbunden sind. Dabei können auch solche Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden, bei denen die Cyclopentadienylringe durch Alkylgruppen substituiert sind und die als weitere Liganden zwei an das Übergangsmetall gebundenen Halogene enthalten. Als oligomere Aluminiumverbindung werden dabei vorzugsweise lineare oder cyclische Alumoxanverbindungen verwendet. Mit Hilfe derartiger Katalysatorsysteme sind Polymerisate verschiedener Alk-1-ene erhältlich, die sich u. a. durch ihre Molmasse, ihre Molmassenverteilung und die Art ihres Kettenendes unterscheiden, wobei einige von diesen ein olefinisch ungesättigtes Kettenende aufweisen.

Die auf diese Weise hergestellten Polymerisate sind unpolar, da sie außer aliphatischen Kettenstrukturen, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen, keine anderen Molekülteile enthalten. Daraus folgt, daß ihr Eigenschaftsprofil innerhalb bestimmter Grenzen liegt und nicht wesentlich verändert werden kann. Derartige unpolare Polymerisate können auch nicht mit polaren Polymerisaten verknüpft werden, da sie keine reaktiven Gruppen enthalten. Für viele Anwendungsbereiche ist es jedoch notwendig, Polymerisate mit unterschiedlichen Eigenschaften gemeinsam als sogenannte Polymerlegierungen oder auch als Copolymerisate einzusetzen, um auf diese Weise die guten Eigenschaften der beteiligten Polymerisate in vorteilhafter Weise zu kombinieren. Polyolefine müssen aufgrund ihrer schlechten Verträglichkeit mit polaren Polymerisaten vor einer Verwendung als Bestandteile von Polymerlegierungen oder Copolymerisaten durch Einführung von polaren Gruppen erst chemisch verändert werden, beispielsweise durch Pfropfen mit ungesättigten Carbonsäuren, Estern oder Anhydriden (EP-A 50 994, US-A 40 89 794, US-A 41 37 185). Derartige Pfropfreaktionen laufen in der Regel unkontrolliert ab und führen zu Polymerisaten, deren Molekülstruktur nicht mehr beliebig beeinflußt werden kann, was ihre Anwendungsmöglichkeiten deutlich einschränkt.

Aus der älteren Anmeldung DE-A 40 30 399.3 ist bekannt, Polymere und Oligomere des Propylens mit 0 bis 40 Gew.-%, anderer C₂- bis C₈-Alk-1-ene und einem funktionellen Kettenende pro Makromolekül mit polaren Polymerisaten umzusetzen, wobei Copolymerisate des Propylens entstehen, die sich insbesondere als Bestandteile von Polymerlegierungen und als Haftvermittler eignen. Durch geeignete Auswahl der einzelnen Polymerbestandteile lassen sich auf diese Weise die Eigenschaften der dabei entstehenden Copolymerisate gezielt verändern. Allerdings ist es mit Hilfe dieses Herstellverfahrens nicht möglich, die Kettenverzweigung von Copolymerisaten zu verändern, was wichtig ist, da die Kettenverzweigung neben der Molmasse und der Molmassenverteilung die Eigenschaften von Polyolefinen entscheidend beeinflußt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuweichen und Copolymerisate aus Poly-alk-1-enen zu entwickeln, die verzweigt sind, deren Verzweigungsgrad und deren Seitenketten variabel sind und die darüber hinaus aufgrund ihrer Struktur mit vielen anderen Polymerisaten in Form von Polymerlegierungen oder aber in Form eines Copolymerisats verknüpft werden können.

Demgemäß wurden die eingangs definierten neuen Copolymerisate aus Polyalk-1-enen a), mit einem funktionellen Kettenende pro Makromolekül und Polyalk-1-enen b), welche eine Mehrzahl funktioneller Gruppen entlang der Polymerhauptkette, wobei die erfindungsgemäßen Copolymerisate durch Umsetzung des funktionellen Kettenendes der Polyalk-1-ene a) mit der funktionellen Gruppen des in die Polyalk-1-ene b) eingebauten Monomeren erhältlich sind.

Als Polyalk-1-ene a) mit einem funktionellen Kettenende pro Makromolekül werden dabei insbesondere Homo- oder Copolymerisate von C₂- bis C₈-Alk-1-enen verwendet, beispielsweise von Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en. Besonders geeignete Polyalk-1-ene a) sind Propylenhomopolymerisate, Propylenocopolymerisate mit untergeordneten Anteilen anderer C₂- bis C₈-Alk-1-ene, bevorzugt mit bis zu

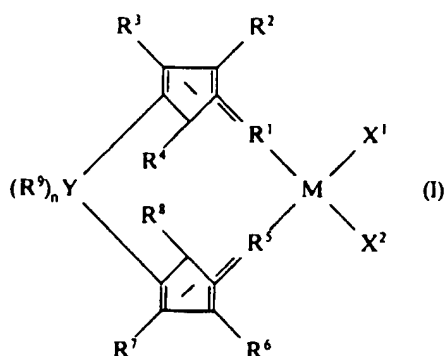
40 Gew.-% an einpolymerisiertem Ethylen oder But-1-en, sowie Ethylenhomopolymerisate.

Erfindungsgemäß enthalten die Polyalk-1-ene a), pro Makromolekül ein funktionelles Kettenende, welches mit der reaktiven Gruppe des in das Polyalk-1-en b) eingebauten Monomeren reagieren kann. Dabei handelt es sich insbesondere um ein solches Kettenende, welches mindestens ein Atom aus der Gruppe der Elemente Bor, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel oder Halogen aufweist. Besonders bevorzugte Kettenenden sind funktionelle Gruppen, welche mindestens ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom enthalten. Dazu gehören insbesondere Amin-, Alkohol-, Epoxid-, Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid oder Carbonsäureestergruppen.

Die Herstellung derartiger Polyalk-1-ene a) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung eines Polyalk-1-ens mit einem olefinisch ungesättigten Kettenende pro Makromolekül mit einer heteroatomhaltigen organischen Verbindung, die in der präparativen organischen Chemie als gebräuchliches Reagens zur Einführung von funktionellen Gruppen in ein ungesättigtes Molekül verwendet wird. Unter "Funktionalität" versteht man dabei üblicherweise eine heteroatomhaltige Gruppe, die an ein C-Atom gebunden ist, wobei es sich insbesondere um solche Gruppen handelt, die mindestens ein Atom aus der Gruppe der Elemente Bor, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel oder Halogen aufweisen. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, so daß sich eine nähere Erläuterung über die genauen Reaktionsbedingungen erübrigt. Als Beispiele für dafür gebräuchliche Reagenzien seien neben dialkylsubstituierten Boranen noch salpetrige Säure und Amine zur Einführung von stickstoffhaltigen Gruppen, Anhydride, Peroxide und substituierte Carbonsäuren zur Einführung von sauerstoffhaltigen Gruppen, trisubstituierte Silane zur Einführung von siliciumhaltigen Gruppen, Phosphane zur Einführung von phosphorhaltigen Gruppen, Mercaptocarbonsäuren zur Einführung von schwefelhaltigen Gruppen und Halogene sowie Halogenwasserstoffe zur Einführung von Halogenen genannt.

Zur Herstellung von Polyalk-1-enen mit einem olefinisch ungesättigten Kettenende pro Makromolekül, die mit der heteroatomhaltigen, organischen Verbindung zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Polyalk-1-enen a) umgesetzt werden, verwendet man üblicherweise lösliche Katalysatorsysteme. Dabei handelt es sich um Komplexverbindungen von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems mit organischen Liganden, die zusammen mit oligomeren Alumoxanverbindungen als Cokatalysatoren eingesetzt werden. Bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Komplexverbindungen von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal mit ungesättigten Cycloalkylgruppen als organische Liganden, sowie oligomere Alumoxane als Cokatalysatoren.

Katalysatorsysteme, die sich für die Herstellung von Polyalk-1-enen mit einem olefinisch ungesättigten Kettenende pro Makromolekül besonders gut eignen, enthalten neben einem Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹ bis R⁸, unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₆-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste R¹ und R², R² und R³, R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder C₁-C₈-Alkoxy- oder C₆-C₁₅-Aryloxy

R⁹ C₁- bis C₈-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl,

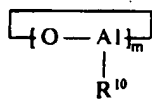
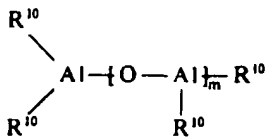
M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal,

Y Silicium, Germanium, Zinn, Schwefel, Kohlenstoff,

X¹, X² Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod oder C₁- bis C₈-Alkyl, und

n für die Zahlen 0, 1 oder 2, insbesondere für 2 steht,

noch oligomere Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III



wobei R^{10} bevorzugt für Methyl- oder Ethylgruppen und m bevorzugt für eine Zahl von 10 bis 25 steht.

Besonders geeignete Komplexverbindungen sind ferner unverbrückte Komplexverbindungen von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems mit Cyclopentadienyl- oder Indenylgruppen, beispielsweise Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Dicyclopentadienylzirkonumdibromid, Dimethylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dicyclopentadienylhafniumdichlorid oder Diindenylzirkoniumdichlorid.

Mit Hilfe derartiger löslicher Katalysatorsysteme sind die zur Herstellung der Polyalk-1-ene a) benötigten Polyalk-1-ene mit einem olefinisch ungesättigten Kettenende pro Makromolekül erhältlich. Die Polymerisation wird dabei in Anwesenheit der beschriebenen Katalysatorsysteme bei Drücken von 0,1 bis 100 bar, Temperaturen von -50 bis 150°C und Verweilzeiten von 0,1 bis 10 Stunden, in den üblichen, für die Polymerisation von Alk-1-enen verwendeten Reaktoren durchgeführt. Geeignete Reaktoren sind u. a. kontinuierlich oder absatzweise betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann. Die Polymerisation kann sowohl in der Gasphase, in flüssigen Monomeren als auch in inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Neben derartigen löslichen Katalysatorsystemen eignen sich zur Herstellung dieser Polyalk-1-ene noch sogenannte "Phillips-Katalysatoren" auf der Basis einer Chromverbindung, die auf einem feinteiligen Träger aufgebracht wird (J.P. Hogan, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 8, 2637 (1970); W.L. Carrick et al., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 10, 2609 (1972)). Bei den Phillips-Katalysatoren erfolgt die Polymerisation vorzugsweise bei Drücken von 5 bis 100 bar, insbesondere von 10 bis 60 bar, Temperaturen von 50 bis 200°C , insbesondere von 60 bis 150°C und mittleren Verweilzeiten von 0,1 bis 10 Stunden, insbesondere von 0,2 bis 8 Stunden, in den in der Polymerisationstechnik üblichen Reaktoren. Die Polymerisation läßt sich dabei sowohl in der Gasphase, in einer Suspension oder aber in Lösung durchführen. Phillips-Katalysatoren eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polymerisaten des Ethylens.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate enthalten neben dem Polyalk-1-en a) noch ein weiteres Polyalk-1-en b), welches eine Mehrzahl von funktionellen Gruppen entlang der Polymerhauptkette aufweist, vorzugsweise mit ungesättigten Monomeren mit einer reaktiven Gruppe gepfropft ist, wobei das funktionelle Kettenende des Polyalk-1-ens a) mit den funktionellen Gruppen 5 des Polyalk-1-ens b), vorzugsweise mit den reaktiven Gruppen des ungesättigten Monomeren reagieren kann. Als Polyalk-1-ene b) werden vorzugsweise mit ungesättigten Monomeren gepfropfte Polymerisate von C_2 - bis C_8 -Alk-1-enen verwendet, insbesondere von Ethylen, Propylen, But-1-en, Isobuten, Pent-1-en oder Hex-1-en. Besonders bevorzugt sind dabei Propylenhomopolymerisate, Propylen- α -olefin-Copolymerisate mit untergeordneten Anteilen anderer C_2 - bis C_8 -Alk-1-ene, insbesondere von bis zu 40 Gew.-% einpolymerisiertem Ethylen oder But-1-en, ferner Ethylenhomopolymerisate und Polyisobutylene.

Prinzipiell sind geeignete Polyalk-1-ene b) auch durch Copolymerisation von Alk-1-enen mit ungesättigten Monomeren, die neben der Doppelbindung noch eine funktionelle Gruppe enthalten, oder durch Copolymerisation mit α,ω -Dienen, erhältlich.

Die in den Polyalk-1-enen b) bevorzugt enthaltenen Pfropfmonomere weisen als reaktive Gruppen insbesondere Carbonsäuren, Carbonsäurederivate, wie beispielsweise Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureamide, ferner Amine oder Alkohole auf. Besonders bevorzugt sind dabei Carbonsäuren und Carbonsäurederivate, da diese sich in Form ihrer α,β -ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivate sehr leicht in Polyalk-1-ene einführen lassen. Beispiele für derartige α,β -ungesättigte Monomere sind u. a. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylsäure, Crotonsäure oder deren Ester, Anhydride oder Amide. üblicherweise enthalten die Polyalk-1-ene b), etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis 2 Gew.-% der Pfropfmonomere.

Die gepfropften Polyalk-1-ene b) werden üblicherweise nach einem Verfahren hergestellt, bei welchem man bei Drücken von 1 bis 500 bar, vorzugsweise bei Drücken von 1 bis 300 bar, 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polyalk-1-en, des Pfropfmonomeren, dem aufgeschmolzenen Polyalk-1-en hinzumischt und die Pfropfreaktion bei Temperaturen von 210 bis 350°C durchführt.

Vorzugsweise wird das Pfropfmonomere dabei in Konzentrationen von 0,02 bis 4, insbesondere von 0,05 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polyalk-1-en, eingesetzt. Die Pfropfreaktion läßt sich vorteilhaft bei Temperaturen von 200 bis 280°C , insbesondere bei Temperaturen von 210 bis 260°C und Verweilzeiten von 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 5 Minuten, durchführen. Die Pfropfreaktion kann gegebenenfalls auch in Anwesenheit radikalischer Initiatoren, beispielsweise organischen Peroxid- oder Azoverbindungen durchgeführt werden. Nach dem bevorzugt angewandten Herstellungsverfahren wird aber auf die Mitverwendung von radikalischen Initiatoren, insbesondere von organischen Peroxidverbindungen verzichtet.

Bei der Herstellung der Polyalk-1-ene b) können die in der Kunststofftechnik üblichen Reaktoren, beispielsweise Extruder oder Brabender-Mischer eingesetzt werden. Besonders gut eignen sich dabei insbesondere Zweisechneckenextruder. Nach einem bevorzugten Herstellungsverfahren dosiert man das Polyalk-1-en zusammen mit dem Pfropfmonomeren in Abwesenheit eines radikalischen Initiators in den Einzug eines Zweisechneckenextruders, wo das Gemisch zunächst bei Temperaturen von etwa 120 bis 180°C aufgeschmolzen und anschließend bei etwa 210 bis 350°C 0,5 bis 10 Minuten lang gepfropft wird. Bevorzugt wird dabei das Pfropfmonomere im flüssigen Zustand hinzugefügt, wobei dieses vorher erwärmt wird. Das Pfropfmonomere kann auch nach dem Aufschmelzen des Polyalk-1-ens in den Extruder gegeben werden. Zweckmäßig werden nach Beendigung der Pfropfreaktion in zwei, dem Einzugsbereich des Extruders sich anschließenden Entgasungszonen Spuren der nicht umgesetzten Pfropfmonomere wieder entfernt.

Die Herstellung der Polyalk-1-ene, die mit den Pfropfmonomeren zu den Polyalk-1-enen b) umgesetzt werden, erfolgt üblicherweise durch eine von metallhaltigen Verbindungen katalysierte Polymerisation, beispielsweise mit Hilfe von löslichen Katalysatorsystemen, wie sie bereits bei der Herstellung der Polyalk-1-ene a) beschrieben wurden, oder aber mit Hilfe von unlöslichen Katalysatorsystemen, beispielsweise Ziegler-Natta-Katalysatoren

oder Phillips-Katalysatoren.

Ziegler-Natta-Katalysatoren bestehen üblicherweise aus einer titanhaltigen oder einer vanadiumhaltigen Feststoffkomponente und einem oder mehreren Cokatalysatoren. Als Cokatalysatoren kommen dabei insbesondere Aluminiumverbindungen in Frage. Vorzugsweise werden als Cokatalysatoren außerdem noch Elektronendonorverbindungen eingesetzt. Derartige Katalysatorsysteme sind u. a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 1 71 200, der GB-A 21 11 066 und der US-A 48 57 613 beschrieben. Die Polymerisation mit Hilfe derartiger Katalysatorsysteme erfolgt dabei in den, in der Technik üblicherweise für Polymerisationsreaktionen verwendeten Reaktoren, vorzugsweise in der Gasphase, aber auch in einer Suspension oder in Lösung. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen hängen dabei wesentlich davon ab, ob die Polymerisation als Gasphasen-, als Suspensions- oder als Lösungspolymerisation durchgeführt wird. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation bei Drücken von 10 bis 200 bar, insbesondere von 10 bis 150 bar, Temperaturen von 40 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C und mittleren Verweilzeiten von 0,1 bis 10 Stunden, insbesondere von 0,2 bis 8 Stunden.

Neben derartigen Ziegler-Natta-Katalysatoren können diese Polyalk-1-ene auch noch mit Hilfe von Phillips-Katalysatoren hergestellt werden. Diese enthalten üblicherweise eine Chromverbindung, die auf einem feinteiligen Träger aufgebracht wird (J.P. Hogan, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 8, 2637 (1970); W.L. Carrick et al., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 10, 2609 (1972)). Bei derartigen Phillips-Katalysatoren erfolgt die Polymerisation vorzugsweise bei Drücken von 5 bis 100 bar, insbesondere von 10 bis 60 bar, Temperaturen von 50 bis 200°C, insbesondere von 60 bis 150°C und mittleren Verweilzeiten von 0,1 bis 10 Stunden, insbesondere von 0,2 bis 8 Stunden. Auch bei Verwendung von Phillips-Katalysatoren können die in der Polymerisationstechnik üblichen Reaktoren eingesetzt werden. Die Polymerisation läßt sich dabei sowohl in der Gasphase, als auch in einer Suspension oder aber in Lösung durchführen. Phillips-Katalysatoren eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polyalk-1-enen, welche wenigstens 50 Gew.-% Ethylen enthalten.

Ethylenhomopolymerisate können weiterhin noch durch Hochdruckpolymerisation hergestellt werden. Dabei wird gasförmiges Ethylen in Anwesenheit radikalischer Initiatoren, beispielsweise Azo- oder Peroxidverbindungen, bei Drücken von 500 bis 5000 bar, insbesondere bei 1500 bis 3500 bar, Temperaturen von 50 bis 250°C, insbesondere von 100 bis 250°C und mittleren Verweilzeiten von 0,1 bis 10 Minuten, insbesondere von 0,1 bis 5 Minuten polymerisiert. Die Hochdruckpolymerisation wird vorzugsweise in einem Rohrreaktor durchgeführt, der gegebenenfalls noch mit einem Wärmeaustauscher verbunden ist. Darüber hinaus kann man zur Hochdruckpolymerisation auch noch Rührautoklaven verwenden.

Polyisobutylen läßt sich darüber hinaus noch durch kationische Polymerisation herstellen, wobei das Isobutylen mit Hilfe eines Initiatorsystems aus einer Lewis-Säure, insbesondere Bortrifluorid oder Aluminiumtrichlorid und einer Protonenquelle, beispielsweise einem Halogenwasserstoff oder Wasser polymerisiert wird. Die Polymerisation wird dabei vorzugsweise bei Temperaturen von -80 bis +50°C, insbesondere von -50 bis +20°C in den in der Polymerisationstechnik üblicherweise verwendeten Reaktoren durchgeführt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate werden die auf diese Weise erhältlichen Polyalk-1-ene b), welche vorzugsweise mit ungesättigten Monomeren mit einer reaktiven Gruppe gepfropft sind mit einem Polyalk-1-en a) umgesetzt, welches ein funktionelles Kettenende pro Makromolekül enthält. Dabei reagiert das funktionelle Kettenende des Polyalk-1-ens a) mit der reaktiven Gruppe des in das Polyalk-1-en b) eingebauten Monomeren. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 300°C, insbesondere von 50 bis 250°C und Drücken von 0,1 bis 100 bar, insbesondere von 0,1 bis 50 bar durchgeführt. Die durchschnittlichen Reaktionszeiten hängen 5 entscheidend von der Art der jeweils gewählten funktionellen Kettenenden bzw. der reaktiven Gruppen ab. Sie betragen üblicherweise etwa 0,5 bis 100 Minuten. Das zu den erfindungsgemäßen Copolymerisaten führende Verfahren kann in den üblichen, in der chemischen Technik eingesetzten Reaktoren durchgeführt werden. Die verwendeten Polyalk-1-ene a) und b) können in beliebigen Mengenverhältnissen zueinander eingesetzt werden, vorzugsweise jedoch in Mengenverhältnissen Polyalk-1-en a) zu b) von 100 : 1 bis 1 : 1.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate lassen sich leicht mit vielen unterschiedlichen Polymerisaten verknüpfen, da ihr Verzweigungsgrad, ihre chemische Zusammensetzung und damit auch ihre Seitenketten entsprechend modifiziert werden können. Aus diesem Grund eignen sie sich insbesondere als Werkstoffe für Polymerlegierungen und zur Herstellung von Folien und Formkörpern. Wegen des hohen Verzweigungsgrades weisen die erfindungsgemäßen Copolymerisate insbesondere eine relativ hohe Schlagzähigkeit bei gleichzeitig hoher Steifigkeit auf.

Beispiele

Beispiel 1

a) Herstellung eines hydroxyterminierten Polyalk-1-ens a)

Eine Lösung von 40 g eines Propylenhomopolymerisats mit einem olefinischen Kettenende pro Makromolekül, einem Zahlenmittel der Molmasse \bar{M}_n von 1100, einem Gewichtsmittel der Molmasse \bar{M}_w von 2300 und einer Isotaktizität von 96% in 200 ml Toluol wurde bei 80°C 8 Stunden lang mit 10 mg Azoisobutyronitril (AIBN) und 6 g Mercaptoethanol unter Stickstoff erhitzt. Man erhielt ein Propylenhomopolymerisat mit Hydroxyendgruppen. Die Ausbeute betrug 80%, bezogen auf den Gehalt an Hydroxyfunktionen. Der Gehalt an Hydroxyfunktionen wurde durch Titration bestimmt.

b) Herstellung eines MSA-g-Polyalk-1-ens b)

100 Gewichtsteile eines Propylen-Ethylen-Copolymerisats aus 80 Gew.-% Propylenhomopolymerisat und 20 Gew.-% Propylen-Ethylen-Copolymerisat (Ethylengehalt 8,2 Gew.-%) und einem Schmelzflußindex von 2 g/10 min (bei 230°C und 2,16 kg, nach DIN 53735) wurden im Zweischnellenextruder "ZSK 40" bei 180°C aufgeschmolzen, mit 0,2 Gewichtsteilen flüssigem Maleinsäureanhydrid (MSA) versetzt und bei 260°C zur Reaktion gebracht. Der Druck lag dabei bei 0,1 bar, die durchschnittliche Verweilzeit der Komponenten betrug 2 Minuten. Nach Beendigung der Pfropfreaktion wurde das nicht umgesetzte Maleinsäureanhydrid über nachgeschaltete Entgasungszonen aus der Polymerschmelze entfernt, das Produkt anschließend in einem Wasserbad gekühlt, danach granuliert und getrocknet.

Das auf diese Weise behandelte Propylen-Ethylen-Copolymerisat enthielt 0,18 Gew.-% gepfropftes Maleinsäureanhydrid.

c) Herstellung eines erfindungsgemäßen Copolymerisats

100 Gewichtsteile des aus 1b) erhaltenen, gepfropften Propylen-Ethylen-Copolymerisats wurden im Zweischnellenextruder "ZSK 40" der Firma Werner & Pfleiderer bei einer Temperatur von 200°C, einem Druck von 0,1 bar und einer mittleren Verweilzeit der Komponenten von 2 Minuten mit 1 bzw. 5 Gewichtsteilen des Hydroxyfunktionen aufweisenden, in 1a) hergestellten Propylenhomopolymerisats umgesetzt.

Die Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Copolymerisate, also deren Schmelzflußindices, deren Steifigkeiten und deren Schlagzähigkeiten können der nachfolgenden Tabelle 1 entnommen werden.

Beispiel 2

a) Herstellung eines aminoterminierten Polyalk-1-ens a)

Eine Lösung von 50 g eines Propylenhomopolymerisats mit einem olefinischen Kettenende pro Makromolekül, einem Zahlenmittel der Molmasse \bar{M}_n von 1000, einem Gewichtsmittel der Molmasse \bar{M}_w von 2100 und einer Isotaktizität von 95% in 200 ml Toluol wurde unter Stickstoff mit einer Lösung von 6 g (49 mmol) 9-Borabicyclo(3.3.1)nonan in 50 ml Tetrahydrofuran (THF) 4 h lang bei 20°C, und danach 1 h bei 40°C umgesetzt. Das so erhaltene Polymer wurde aus Methanol ausgefällt, erneut in Toluol gelöst und mit 11 g (97 mmol) Hydroxylamino-o-sulfonsäure 4 h auf 80°C erhitzt. Man erhielt ein Propylenhomopolymerisat mit Aminoendgruppen. Die Ausbeute betrug 50%, bezogen auf den Gehalt an Aminofunktionen. Der Gehalt an Aminofunktionen wurde durch Titration bestimmt.

b) Herstellung eines MSA-g-Polyalk-1-ens b)

100 Gewichtsteile eines statistischen Propylen-Ethylen-Copolymerisats mit einem Ethylengehalt von 3,4 Gew.-% und einem Schmelzflußindex von 2 g/10 min (bei 230°C und 2,16 kg, nach DIN 53735) wurden, wie im Beispiel 1a) beschrieben, mit 0,2 Gewichtsteilen flüssigem Maleinsäureanhydrid gepfropft und anschließend entsprechend aufgearbeitet.

Das auf diese Weise behandelte Propylen-Ethylen-Copolymerisat enthielt 0,12 Gew.-% gepfropftes Maleinsäureanhydrid.

c) Herstellung eines erfindungsgemäßen Copolymerisats

Analog dem Beispiel 1c) wurden 100 Gewichtsteile des aus 2b) erhaltenen, gepfropften Propylen-Ethylen-Copolymerisats mit 1 Gewichtsteil des aus 2a) erhaltenen, Aminofunktionen aufweisenden Propylenhomopolymerisats umgesetzt.

Die Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Copolymerisate können der nachfolgenden Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1

	Schmelzfluß- index ^{a)} [g/10 min]	G-Modul ^{b)} [N/mm ²]	Schlagzähigkeit ^{c)} [kJ/m ²]		
			bei -20°C	bei -40°C	
Beispiel 1					5
gepfropftes Propylen-Ethylen- Copolymerisat aus 1b)	6,2	500	5,2	2,7	10
Copolymerisat aus 1c), mit 1 Gew.-Teil Polymer aus 1a)	6,1	515	5,8	3,0	
Copolymerisat aus 1c), mit 5 Gew.-Teilen Polymer aus 1a)	6,4	515	6,2	3,2	
Beispiel 2					15
gepfropftes Propylen-Ethylen- Copolymerisat aus 2b)	7,2	390	—	—	20
Copolymerisat aus 2c)	7,1	410	—	—	
a) nach DIN 53735 bei 230°C; 2,16 kg.					25
b) nach DIN 53445.					
c) nach DIN 53453.					
Beispiel 3					25
a) Herstellung eines hydroxyterminierten Polyalk-1-ens a)					30
Eine Lösung von 40 g eines Ethylenhomopolymerisats mit 2,5 olefinischen Endgruppen pro 1000 Kohlenstoff- atome, einem Zahlenmittel der Molmasse \bar{M}_n von 6000 und einem Gewichtsmittel der Molmasse \bar{M}_w von 30 000 in 200 ml Toluol wurde mit 10 mg Azobisisobutyronitril und 10 g Mercaptoethanol 8 Stunden lang bei 100°C unter Stickstoff erhitzt. Man erhielt ein Ethylenhomopolymerisat mit Hydroxyendgruppen. Die Ausbeute, bezogen auf die Hydroxyendgruppen, betrug 95% (bestimmt durch Infrarotspektroskopie).					
b) Herstellung eines MSA-g-Polyalk-1-ens b)					35
100 Gewichtsteile eines Propylen-Ethylen-Copolymerisats mit einem Ethylengehalt von 3,4 Gew.-% und einem Schmelzflußindex von 2 g/10 min (bei 230°C und 2,16 kg, nach DIN 53735) wurden im Zweisechneckenex- truder "ZSK 40" analog dem Beispiel 2b) mit 0,4 Gewichtsteilen Maleinsäureanhydrid gepfropft und entspre- chend aufgearbeitet.					40
Das auf diese Weise behandelte Propylen-Ethylen-Copolymerisat enthielt 0,25 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und wies ein Zahlenmittel \bar{M}_n von 50 000 und ein Gewichtsmittel \bar{M}_w von 160 000 auf.					
c) Herstellung eines erfindungsgemäßen Copolymerisats					45
1 Gewichtsteil des aus 3b) erhaltenen, gepfropften Propylen-Ethylen-Copolymerisats wurden mit 15 Ge- wichtsteilen des aus 3a) erhaltenen, hydroxyterminierten Ethylenhomopolymerisats im Zweisechneckenextruder ("ZSK 40") bei 200°C, 0,1 bar und einer mittleren Verweilzeit von 2 Minuten zur Reaktion gebracht.					50
Die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen Copolymerisats, also dessen Schmelzflußindex, Steifigkeit und Schlagzähigkeit können der nachfolgenden Tabelle 1 entnommen werden.					
Beispiel 4					55
a) Herstellung eines epoxyterminierten Polyalk-1-ens a)					
Eine Lösung von 40 g des gleichen, bereits im Beispiel 3a) verwendeten, Ethylenhomopolymerisats in 200 ml Toluol wurden zusammen mit 5 g m-Chlor-Perbenzoesäure 4 Stunden lang bei 100°C unter Stickstoff erhitzt, wobei sich eine klare, gelbe Lösung bildete. Danach wurde das Ethylenhomopolymerisat durch Zusatz von 1 Liter Methanol ausgefällt. Man erhielt ein Ethylenhomopolymerisat mit Epoxidendgruppen. Die Ausbeute, bezogen auf die Epoxidendgruppen, betrug 91% (bestimmt durch Infrarotspektroskopie).					60
b) Herstellung eines Polyalk-1-ens b)					
100 Gewichtsteile eines Ethylenhomopolymerisats mit einem Zahlenmittel \bar{M}_n von 26 000 und einem Ge- wichtsmittel \bar{M}_w von 307 000 wurden analog dem Beispiel 3b mit 1,0 Gewichtsteilen flüssigem Maleinsäureanh- ydrid gepfropft und entsprechend aufgearbeitet.					65
Das auf diese Weise gepfropfte Ethylenhomopolymerisat enthielt 0,8 Gew.-% Maleinsäureanhydrid.					

c) Herstellung eines erfindungsgemäßen Copolymerisats

Analog dem Beispiel 3c) wurden 1 Gewichtsteil des aus 4b) erhaltenen, gepfropften Ethylenhomopolymerisats mit 30 Gewichtsteilen des aus 4a) erhaltenen, epoxyterminierten Ethylenhomopolymerisats umgesetzt.

- 5 Die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen Copolymerisats können der nachfolgenden Tabelle 2 entnommen werden.

Beispiel 5

- 10 1 Gewichtsteil des im Beispiel 3b) hergestellten, gepfropften Propylen-Ethylen-Copolymerisats wurden im Zweischnellenextruder ("ZSK 40") bei 200°C, 0,1 bar und einer mittleren Verweilzeit von 2 Minuten zunächst mit 10 Gewichtsteilen des im Beispiel 3 beschriebenen hydroxyterminierten Ethylenhomopolymerisats und anschließend bei 200°C, 0,1 bar und einer mittleren Verweilzeit von 2 Minuten noch mit 15 Gewichtsteilen des im Beispiel 2a) hergestellten, aminotermi-

- 15 nierten Propylenhomopolymerisats umgesetzt. Die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen Copolymerisats können der nachfolgenden Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2

	Schmelzfluß- index [g/10 min]	Schubmodul ^{b)} [N/mm ²]	Schlagzug- zähigkeit ^{c)} [kJ/m ²]
20			
25	Beispiel 3		
	gepfropftes Propylen-Ethylen-Copolymerisat aus 3b) Copolymerisat aus 3c)	2 ^{a)} 21 ^{d)}	— 500
			800
30	Beispiel 4		
	gepfropftes Ethylenhomopolymerisat aus 4b) Copolymerisat aus 4b)	18 ^{d)} 4 ^{d)}	460 380
			920 1910
35	Beispiel 5		
	Copolymerisat aus 5	6 ^{d)}	420
			1400

a) nach DIN 53735 bei 230°C; 2,16 kg.

b) nach DIN 53445.

c) nach DIN 53448 bei 23°C.

40 d) nach DIN 53735 bei 190°C und 21,6 kg.

Patentansprüche

1. Copolymerisate aus Polyalk-1-enen a) mit einem funktionellen Kettenende pro Makromolekül und Polyalk-1-enen b) mit einer Mehrzahl von funktionellen Gruppen entlang der Polymerhauptkette, erhältlich durch Umsetzung des funktionellen Kettenendes der Polyalk-1-ene a) mit den funktionellen Gruppen des Polyalk-1-ens b).
2. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyalk-1-ene a) Propylenhomopolymerisate, Propylencopolymerisate mit untergeordneten Anteilen anderer C₂- bis C₈-Alk-1-ene, Ethylenhomopolymerisate oder Ethylencopolymerisate mit untergeordneten Anteilen anderer C₃- bis C₈-Alk-1-ene verwendet werden.
3. Copolymerisate nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyalk-1-ene Propylenhomopolymerisate verwendet werden.
4. Copolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das funktionelle Kettenende des Polyalk-1-ens mindestens ein Atom aus der Gruppe der Elemente Bor, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel oder Halogen enthält.
5. Copolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyalk-1-ene b) gepfropfte Propylenhomopolymerisate, gepfropfte Propylencopolymerisate mit untergeordneten Anteilen anderer C₂- bis C₈-Alk-1-ene, gepfropfte Ethylenhomopolymerisate, gepfropfte Polyisobutylene oder gepfropfte Ethylencopolymerisate mit untergeordneten Anteilen anderer C₃- bis C₈-Alk-1-ene verwendet werden.
6. Copolymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als in das Polyalk-1-en b) eingebaute funktionelle Gruppen Carbonsäuren, Carbonsäurederivate, Amine oder Alkohole verwendet werden.
7. Verfahren zur Herstellung der Copolymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des Polyalk-1-ens a) mit dem Polyalk-1-en b) bei Temperaturen von 0 bis 300°C und Drücken von 1 bis 100 bar durchführt.
8. Polymerlegierungen auf der Basis von Copolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.
9. Verwendung von Copolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Folien und

Formkörpern.

10. Formkörper, hergestellt aus Copolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 oder Polymerlegierungen gemäß Anspruch 8 als wesentlichen Komponenten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65